



Patent
Attorney's Docket No. 029650-097

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of)
Tadashi ENDO et al.)

Application No.: 09/854,691)

Filed: May 15, 2001)

For: SUPPORT FOR LITHOGRAPHIC PRINTING)
PLATE AND PRESENSITIZED PLATE)

) Group Art Unit: 1752

) Examiner: Barbara L. Gilliam

) Confirmation No. 8113

#5
GROUP 1700
MAY 08 2003
RECEIVED

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign applications in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

⇒ Japan - Patent Application No. 2000-141484

Filed: May 15, 2000;

⇒ Japan - Patent Application No. 2000-186005

Filed: June 21, 2000;

⇒ Japan - Patent Application No. 2000-257559

Filed: August 28, 2000;

⇒ Japan - Patent Application No. 2000-258688

Filed: August 29, 2000; and

⇒ Japan - Patent Application No. 2000-291113

Filed: September 25, 2000.

In support of this claim, enclosed are certified copies of said prior foreign applications.

Said prior foreign applications were referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copies is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: May 7, 2003

By: Robert G. Mukai

Robert G. Mukai
Registration No. 28,531

P.O. Box 1404
Alexandria, Virginia 22313-1404
(703) 836-6620



日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

2956

att #5

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年 5月15日

出願番号
Application Number:

特願2000-141484

出願人
Applicant(s):

富士写真フィルム株式会社

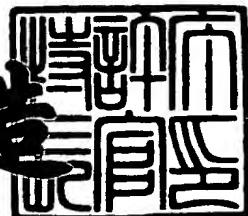
GROUP 1700
MAY 08 2003
RECEIVED

GROUP 1700
MAY 08 2003
RECEIVED

2001年 5月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3037714

【書類名】 特許願
【整理番号】 FSP-00253
【提出日】 平成12年 5月15日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03F 7/09 501
 B41N 3/00
 B41C 1/055 501

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻400番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 遠藤 正

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 平版印刷版原版

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粗面化され陽極酸化皮膜を形成され、陽極酸化皮膜に存在するマイクロポアの直径を d (m)、該マイクロポアの密度を ρ (個/m²)としたとき、両者が下記(1)式を満たす関係にあるアルミニウム支持体上に、赤外線吸収剤、水不溶性且つアルカリ水溶液可溶性高分子化合物を含有し、赤外線レーザ露光によりアルカリ現像液に対する可溶性が向上する記録層を有することを特徴とする平版印刷版原版。

$$0.5 < \pi (d/2)^2 \times \rho < 2.0 \quad (1) \text{式}$$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、赤外線レーザで記録可能な平版印刷版原版に関するもので、詳細には、光熱変換によって発生する熱によりアルカリ現像液に対する可溶性が向上する所謂サーマルポジタイプの記録層を有する平版印刷版原版に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、画像形成技術の発展に伴い、細くビームを絞ったレーザー光をその版面上に走査させ、文字原稿、画像原稿などを直接版面上に形成させ、フィルム原稿を用いず直接製版する技術が注目されている。

このような画像形成材料の代表的なものとして、感光層中に存在する赤外線吸収剤がその光熱変換作用を発現し、露光により発熱し、その熱により感光層の露光部分が可溶化し、ポジ画像を形成する所謂サーマルタイプのポジ型平版印刷版が挙げられる。このようなサーマルタイプの画像形成においては、レーザー光照射によって感光層中で光熱変換物質により熱が発生してその熱が画像形成反応を引き起こす。しかしながら、粗面化され陽極酸化皮膜を形成されたアルミニウム支持体では、支持体の熱伝導率が感光層に比べ極めて高いため、感光層と支持体との界面付近で発生した熱は画像形成に充分使用されないうちに支持体内部に拡

散してしまい、その結果、感光層と支持体との界面近傍においては、感光層の分解反応が不十分となり、本来の非画像部分に残膜が発生してしまうという低感度の問題を本質的に抱えている。

【0003】

また、このようなサーマルタイプの記録層は光熱変換機能を有する赤外線吸収剤が必須であるが、これらは分子量が比較的大きいため溶解性が低く、さらに、陽極酸化された支持体のミクロな開口部に吸着して除去し難いため、アルカリ現像液による現像工程において、残膜が発生しやすいという問題もあった。

この問題に対処するため、ポジ型では感光層支持体界面での感光層現像性を向上させるため下塗りがいろいろ検討されているが、いずれにおいても十分満足のいくレベルには到達できていない。

特に最近の市場動向として、生産性の向上のため露光時間の短縮化や、レーザーの長寿命化のためになるべく低出力で使用したいなどの要求が強いため、レーザー光で直接製版可能であり、発生した熱を効率よく画像形成反応に生かし、非画像部のアルカリ性現像液に対する溶解性に優れ、高感度化と残膜に起因する非画像部の汚れが抑制された平版印刷版原版が求められていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、赤外線吸収剤により発生した熱を効率よく画像形成に利用することができ、陽極酸化皮膜に形成されたマイクロポアに感光層が入り込むことに起因する残膜の発生のない、より高感度で非画像部の汚れ性が良好であり、高品質な画像の形成が可能なサーマルタイプポジ型平版印刷版原版を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、銳意研究の結果、所定の開口面積を有する陽極酸化皮膜を設けたアルミニウム支持体を用いることで、上記目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成した。即ち、本発明の平版印刷版原版は、粗面化され陽極酸化皮膜を形成され、陽極酸化皮膜に存在するマイクロポアの直径を d (m)、該マイクロポ

アの密度を ρ (個/m²) としたとき、両者が下記(1)式を満たす関係にあるアルミニウム支持体上に、赤外線吸収剤、水不溶性且つアルカリ水溶液可溶性高分子化合物を含有し、赤外線レーザ露光によりアルカリ現像液に対する可溶性が向上する記録層を有することを特徴とする。

$$0.5 < \pi (d/2)^2 \times \rho < 2.0 \quad (1) \text{式}$$

【0006】

本発明においては、マイクロポアの直径 d (以下、適宜、ポア径と称する) は、平版印刷版の画像記録後の非画像部上のガムを洗い落とし自然乾燥した後の表面を、電界放射型走査型電子顕微鏡により蒸着せずに観察し、SEM写真画像から目視で直径を読みとり少なくとも30個の平均値を採用する。また、マイクロポアの密度 ρ (以下、適宜、ポア密度と称する) は、同様に15万倍で撮影したSEM写真において400nm四方の部分を少なくとも10視野抜き取り、その中のポアを数えて平均した値を採用した。

【0007】

陽極酸化皮膜を構成する主たる物質である酸化アルミニウムは、金属アルミニウムに比べて熱伝導率が低く、感光層中で発生した熱の拡散抑制という点では金属アルミニウムよりも有利であり、特に陽極酸化皮膜にはマイクロポア (以下、適宜、単にポアと称する) と呼ばれる細孔が膜厚方向に多数存在するため、単なる酸化アルミニウム皮膜に比べて熱伝導率を更に低くし、熱拡散抑制という点で有効である。

本発明においては、この陽極酸化皮膜に存在するマイクロポアの特性を、前記式(1)で規定したが、この(1)式は、皮膜に存在するマイクロポアを皮膜表面から見たときの開口面積率を表している。

本発明においては、この所定の開口面積率を有する陽極酸化皮膜とサーマルタイプのポジ型感光層とを組み合わせることで感度向上と残膜の発生抑制が達成できる。これは、本式で規定した開口面積率が所定を範囲とすることで、感光層との密着性と空隙の保持性、及び断熱性の全てにおいてバランスがとれた特性を達成したためである。

即ち、この(1)式で示される開口面積率の値を0.5を超え、2.0未満の

範囲としたことで、感光層がマイクロポアの深部にいたるまで侵入し、ポアを封止する事による断熱性の低下を防止し得るとともに、侵入した感光層が現像液により容易に除去され難くなるという現象を防止することができ、残膜の発生を抑制することができる。さらに、陽極酸化皮膜層中のポア径と、その存在密度（ポア密度）が調整され、熱拡散抑制に有効な陽極酸化皮膜の厚さと空隙率を確保し得るため、陽極酸化皮膜の断熱効果が有効に保持され、感度向上を図ることができる。

【0008】

このような、マイクロポアの直径や密度は従来より知られている、陽極酸化皮膜形成の条件や、陽極酸化皮膜形成後の酸／アルカリ処理、封孔処理などの後処理の条件を制御することで容易に調整することができる。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下本発明について詳細に説明する。

【アルミニウム支持体】

本発明に用いられるアルミニウム支持体は、寸度的に安定なアルミニウムを主成分とする金属、即ち、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる支持体である。純アルミニウム板の他、アルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板、又はアルミニウム（合金）がラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルム又は紙の中から選ばれる。更に、特公昭48-18327号に記載されているようなポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムシートが結合された複合体シートでもかまわない。

以下の説明において、上記に挙げたアルミニウムまたはアルミニウム合金からなる基板或いはアルミニウムまたはアルミニウム合金からなる層を有する基板をアルミニウム基板と総称して用いる。

前記アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがあり、合金中の異元素の含有量は10重量%以下である。本発明では純アルミニウム板が好適であるが、完全に純粹なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに

異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のもの、例えばJIS A 1050、JISA 1100、JIS A 3103、JIS A 3005などを適宜利用することが出来る。また、本発明に用いられるアルミニウム基板の厚みは、およそ0.1mm~0.6mm程度である。この厚みは印刷機の大きさ、印刷版の大きさ及びユーザ上の希望により適宜変更することができる。

【0010】

このようなアルミニウム基板に、以下に説明する種々の表面処理を施してアルミニウム支持体を得る。

(砂目立て処理)

アルミニウム板はより好ましい形状に砂目立て処理させる。砂目立て処理方法は、特開昭56-28893号に開示されているような機械的砂目立て、化学的エッティング、電解グレインなどがある。さらに塩酸または硝酸電解液中で電気化学的に砂目立てする電気化学的砂目立て方法、及びアルミニウム表面を金属ワイヤーでひっかくワイヤーブラシグレイン法、研磨球と研磨剤でアルミニウム表面を砂目立てするボールグレイン法、ナイロンブラシと研磨剤で表面を砂目立てするブラシグレイン法のような機械的砂目立て法を用いることができ、上記砂目立て方法を単独あるいは組み合わせて用いることもできる。

【0011】

その中でも本発明に有用に使用される砂目表面を作る方法は、塩酸または硝酸電解液中で化学的に砂目立てする電気化学的方法であり、適する電流密度は陽極時電気量 $50\text{C}/\text{dm}^2 \sim 400\text{C}/\text{dm}^2$ の範囲である。さらに具体的には、0.1~50%の塩酸または硝酸を含む電解液中、温度20~100℃、時間1秒~30分、電流密度 $1\text{A}/\text{dm}^2 \sim 50\text{A}/\text{dm}^2$ の条件で直流又は交流を用いて行われる。電気化学的粗面化は、表面に微細な凹凸を付与することが容易であるため、感光層と基板の密着を向上する上でも不可避である。

【0012】

この砂目立て処理による粗面化処理を施すことで、平均直径約 $0.5 \sim 20\mu$

mのクレーターまたはハニカム状のピットをアルミニウム表面に30～100%の面積率で生成することが出来る。ここで設けたピットは印刷版の非画像部の汚れにくさと耐刷力を向上する作用がある。

電気化学的粗面化処理では、十分なピットを表面に設けるために必要なだけの電気量、即ち電流と電流を流した時間の積が電気化学的粗面化における重要な条件となる。より少ない電気量で十分なピットを形成出来ることは、省エネの観点からも望ましい。粗面化処理後の表面粗さとしては $R_a = 0.2 \sim 0.5 \mu m$ が好ましい。

【0013】

(エッティング処理)

このように砂目立て処理したアルミニウム基板は、酸またはアルカリにより化学的にエッティングされる。酸をエッティング剤として用いる場合は、微細構造を破壊するのに時間がかかり、工業的に本発明を適用するに際しては不利であるが、アルカリをエッティング剤として用いることによりこの問題点を改善できる。

本発明においてエッティング処理に好適に用いられるアルカリ剤としては、苛性ソーダ、炭酸ソーダ、アルミン酸ソーダ、メタケイ酸ソーダ、リン酸ソーダ、水酸化カリウム、水酸化リチウム等が挙げられる。これらのアルカリ剤を用いてエッティング処理を行う場合、濃度と温度の好ましい範囲はそれぞれ1～50%、20～100℃であり、アルミニウムの溶解量が $5 \sim 20 g/m^3$ となるような条件が好ましい。

【0014】

エッティングのあと表面に残留する汚れ（スマット）を除去するために酸洗いが行われる。用いられる酸は硝酸、硫酸、リン酸、クロム酸、フッ酸、ホウフッ化水素酸等が用いられる。特に電気化学的粗面化処理後のスマット除去処理方法としては、好ましくは特開昭53-12739号公報に記載されているような50～90℃の温度の15～65重量%の硫酸と接触させる方法及び特公昭48-28123号公報に記載されているアルカリエッティングする方法が挙げられる。

【0015】

(陽極酸化処理)

以上のようにして処理されたアルミニウム基板には、さらに陽極酸化処理が施される。陽極酸化処理はこの分野で従来より行われている方法で行うことができる。具体的には、硫酸、リン酸、クロム酸、シュウ酸、スルファミン酸、ベンゼンスルфон酸等の単独あるいはこれらの二種以上を組み合わせて水溶液または非水溶液中でアルミニウムに直流または交流を流すとアルミニウム支持体表面に陽極酸化皮膜を形成することができる。この際、電解液中に少なくともAl合金板、電極、水道水、地下水等に通常含まれる成分はもちろん含まれても構わない。さらには第2、第3成分が添加されていても構わない。ここでいう第2、3成分とは、例えば、Na、K、Mg、Li、Ca、Ti、Al、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn等の金属のイオン；アンモニウムイオン等の陽イオン；硝酸イオン、炭酸イオン、塩素イオン、リン酸イオン、フッ素イオン、亜硫酸イオン、チタン酸イオン、ケイ酸イオン、硼酸イオン等の陰イオン；等が挙げられ、その濃度としては0～10000 ppm程度含まれても良い。陽極酸化処理の条件は使用される電解液によって種々変化するので一概に決定され得ないが、一般的には電解液の濃度が1～80%、液温-5～70°C、電流密度0.5～60 A/dm²、電圧1～100 V、電解時間10～200秒の範囲が適当である。

これらの陽極酸化処理のうちでも特に英国特許第1,412,768号明細書に記載されている、硫酸電解液中で高電流密度で陽極酸化する方法が好ましい。

本発明においては、形成される陽極酸化皮膜は1～10 g/m²の範囲にあることが好ましく、形成皮膜量が1 g/m²未満であると版に傷が入りやすく、10 g/m²を超える場合には、製造に多大な電力が必要となり、経済的に不利である。好ましくは、1.5～7 g/m²であり、更に好ましくは、2～5 g/m²である。いずれの条件においても、形成されるマイクロポアの大きさや密度が本発明の範囲に含まれるように電解処理条件を選択する必要がある。

【0016】

(マイクロポア開口表面率調整のための処理)

陽極酸化処理した後、必要に応じて後処理がなされる。後処理後の陽極酸化皮膜のマイクロポアの直径と密度との関係が本発明の範囲含まれることが必要だが

、その方法としては特に限定はない。

例えば、マイクロポアサイズを拡げる目的で酸又はアルカリ水溶液によって処理されてもよい。陽極酸化皮膜のマイクロポアを硫酸、磷酸、またはその混合物で処理する場合、安定に均一に処理するためには、濃度としては10～500g／l、好ましくは20～100g／l、温度として10～90℃好ましくは40～70℃、浸漬処理時間としては、10秒～300秒好ましくは30秒～120秒、である。一方、陽極酸化皮膜のマイクロポアをアルカリ水溶液で処理する場合は、アルカリ性水溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、等の水溶液を用いる。その水溶液のpHとしては11～13、温度としては10～90℃、浸漬処理時間としては5秒～300秒程度が好ましい。

また、例えば、マイクロポアの直径を拡大する方向に制御する方法としては、前記溶解処理以外にも、陽極酸化処理に用いる電解液としてリン酸や磷酸を用いる方法、電解液温度を0℃前後まで下げる方法、電解液濃度を数%まで下げる方法、電流密度を数十A/dm²程度まで上げる方法、等が一般的に知られている。他方、マイクロポアの密度を高い方向に制御する方法としては、陽極酸化処理時に、電解液濃度を上げる方法、電解液温度を上げる方法、電流密度を下げる方法、電解波形をできるだけ高周波の交流にする方法等が知られている。さらには、これらの陽極酸化条件と溶解処理とを組み合わせることによっても、所望のマイクロポア直径と密度とを得ることができる。

【0017】

本発明においては、マイクロポアの直径dは、平版印刷版の画像記録後の非画像部上のガムを洗い落とし自然乾燥した後の表面を、走査型電子顕微鏡により蒸着せずに観察し、SEM写真画像から目視で直径を読みとり少なくとも30個の平均値を採用する。また、マイクロポアの密度ρは、同様に15万倍で撮影したSEM写真において400nm四方の部分を少なくとも10視野抜き取り、その中のポアを数えて平均した値を採用する。

【0018】

(アルカリ金属ケイ酸塩処理)

上記のように処理したアルミニウム板の陽極酸化皮膜を、アルカリ金属ケイ酸

塩にて必要に応じて浸漬処理する。処理する際の処理液濃度は水溶液として濃度0.01～5.0wt%であり、温度5～40℃で1～60秒間浸漬し、その後、流水により洗浄する。より好ましくは浸漬処理温度10～40℃、浸漬時間2～20秒間である。

本発明に用いられるアルカリ金属ケイ酸塩としては、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸リチウムなどが使用される。アルカリ金属ケイ酸塩水溶液には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどが適当量添加されることもある。なお、上記の処理液にアルカリ土類金属塩もしくは第IVb族金属塩を配合してもよい。アルカリ土類金属塩としては、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、硝酸マグネシウム、硝酸バリウムのような硝酸塩や、硫酸塩、塩酸塩、磷酸塩、酢酸塩、蔴酸塩、ホウ酸塩等の水溶液が挙げられる。第IVb族金属塩として、四塩化チタン、三塩化チタン、フッ化チタンカリウム、蔴酸チタンカリウム、硫酸チタン、四ヨウ化チタン、塩化酸化ジルコニウム、二酸化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウム、などを挙げることができる。アルカリ土類金属塩もしくは、第IVb族金属塩は単独又は2以上組み合わせて使用することができる。処理によって吸着するSi量は、蛍光X線分析装置により測定され、その吸着量はおよそ1.0～15.0mg/m²の範囲である。このアルカリ金属ケイ酸塩処理により、支持体表面のアルカリ現像液に対する耐溶解性向上効果が得られ、現像液中にアルミ成分の溶出が抑制されて、現像液の疲労に起因する現像カスの低減することができる。

【0019】

[画像形成層]

以上のように作成された本発明の支持体には必要に応じて以下の画像形成層が形成される。本発明に用いられる画像形成層は、赤外線レーザの照射により書き込み可能なものであれば、特に制限されない。このような、赤外線レーザ露光により直接記録可能であり、露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が変化する感光層を以下、適宜、サーマルタイプ感光層と称する。

サーマルタイプのレーザー直描型平版印刷版用感光層としては、公知のものを適用することができ、例えば、特開平9-222737号、特開平9-9061

0号、特開平9-87245号、特開平9-43845号、特開平7-306528号の各公報、或いは本願出願人による特願平10-229099号、特願平11-240601号の各明細書に記載の感光層、記録層などが挙げられる。

【0020】

このようなサーマルタイプ感光層は、赤外線吸収剤、水不溶性且つアルカリ水溶液可溶性高分子化合物及びその他の任意成分を含有する。ポジ型の記録層は、光照射や加熱により発生する酸や熱エネルギーそのものにより、層を形成していた高分子化合物の結合が解除されるなどの働きにより水やアルカリ水に可溶性となり、現像により除去されて非画像部を形成するものである。

【0021】

なお、本発明においては、水不溶性、且つ、アルカリ水可溶性の高分子を、適宜、単に「アルカリ水可溶性高分子」と称する。

このような高分子化合物としては、高分子中の主鎖および／または側鎖に酸性基を含有する単独重合体、これらの共重合体またはこれらの混合物を用いることが好ましい。

中でも、下記（1）～（6）に挙げる酸性基を高分子の主鎖および／または側鎖中に有するものが、アルカリ性現像液に対する溶解性の点、溶解抑制能発現の点で好ましい。

【0022】

- (1) フェノール基 ($-Ar-OH$)
- (2) スルホンアミド基 ($-SO_2-NH-R$)
- (3) 置換スルホンアミド系酸基 (以下、「活性イミド基」という。)
[$-SO_2-NHCOR$ 、 $-SO_2-NHSO_2R$ 、 $-CONHSO_2R$]
- (4) カルボン酸基 ($-CO_2H$)
- (5) スルホン酸基 ($-SO_3H$)
- (6) リン酸基 ($-OP(OH)_2$)

【0023】

上記（1）～（6）中、 Ar は置換基を有していてもよい2価のアリール連結基を表し、 R は、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。

【0024】

上記(1)～(6)より選ばれる酸性基を有するアルカリ水可溶性高分子の中でも、(1)フェノール基、(2)スルホンアミド基および(3)活性イミド基を有するアルカリ水可溶性高分子が好ましく、特に、(1)フェノール基または(2)スルホンアミド基を有するアルカリ水可溶性高分子が、アルカリ性現像液に対する溶解性、現像ラチチュード、膜強度を十分に確保する点から最も好ましい。

【0025】

上記(1)～(3)より選ばれるアルカリ水可溶性高分子としては、例えば、以下のものを挙げることができる。

(1) フェノール基を有するアルカリ水可溶性高分子としては、例えば、フェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体、m-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、p-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、m-/p-混合クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、フェノールとクレゾール(m-、p-、またはm-/p-混合のいずれでもよい)とホルムアルデヒドとの縮重合体等のノボラック樹脂、およびピロガロールとアセトンとの縮重合体を挙げることができる。さらに、フェノール基を側鎖に有する化合物を共重合させた共重合体を挙げることもできる。或いは、フェノール基を側鎖に有する化合物を共重合させた共重合体を用いることもできる。

【0026】

フェノール基を有する化合物としては、フェノール基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、またはヒドロキシスチレン等が挙げられる。

【0027】

アルカリ水可溶性高分子の重量平均分子量は、 $5.0 \times 10^2 \sim 2.0 \times 10^4$ で、数平均分子量が $2.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^4$ のものが、画像形成性の点で好ましい。また、これらの高分子を単独で用いるのみならず、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。組み合わせる場合には、米国特許第4123279号明細書に記載されているような、t-ブチルフェノールとホルムアルデヒド

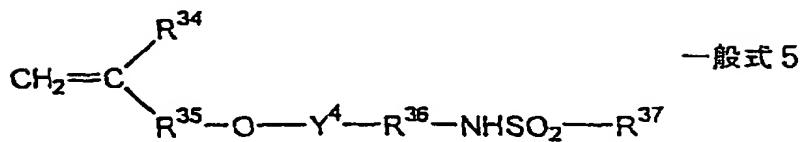
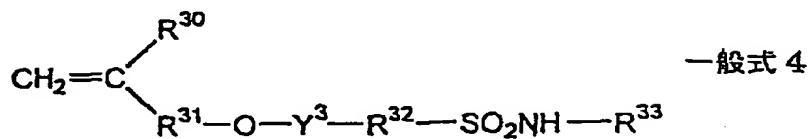
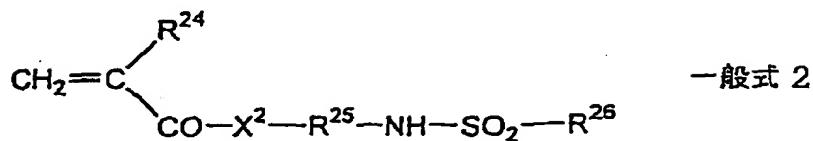
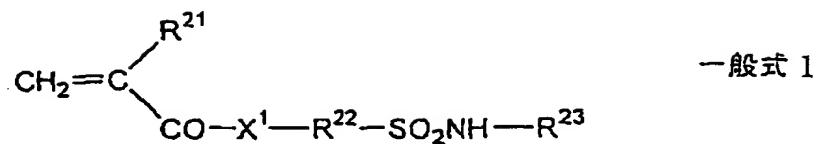
との縮重合体や、オクチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体のような、炭素数3～8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体を併用してもよい。

【0028】

(2) スルホンアミド基を有するアルカリ水可溶性高分子としては、例えば、スルホンアミド基を有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分として構成される重合体を挙げることができる。上記のような化合物としては、窒素原子に少なくとも一つの水素原子が結合したスルホンアミド基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物が挙げられる。中でも、アクリロイル基、アリル基、またはビニロキシ基と、置換あるいはモノ置換アミノスルホニル基または置換スルホニルイミノ基と、を分子内に有する低分子化合物が好ましく、例えば、下記一般式1～一般式5で表される化合物が挙げられる。

【0029】

【化1】



【0030】

[式中、 X^1 、 X^2 は、それぞれ独立に $-\text{O}-$ または $-\text{NR}^{27}-$ を表す。 R^{21} 、 R^{24} は、それぞれ独立に水素原子または $-\text{CH}_3$ を表す。 R^{22} 、 R^{25} 、 R^{29} 、 R^{32} 及び R^{36} は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基またはアラルキレン基を表す。 R^{23} 、 R^{27} 及び R^{33} は、それぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を表す。また、 R^{26} 、 R^{37} は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を表す。 R^{28} 、 R^{30} 及び R^{34} は、それぞれ独立に水素原子または $-\text{CH}_3$ を表す。 R^{31} 、 R^{35} は、それぞれ独立に単結合、または置換基を有していてもよい炭素数1～12

のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基またはアラルキレン基を表す。Y³、Y⁴は、それぞれ独立に単結合、または-CO-を表す。】

【0031】

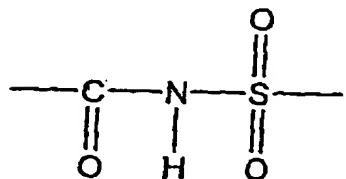
一般式1～5で表される化合物のうち、本発明のポジ型平版印刷用材料では、特に、m-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(p-アミノスルホニルフェニル)アクриルアミド等を好適に使用することができる。

【0032】

(3) 活性イミド基を有するアルカリ水可溶性高分子としては、例えば、活性イミド基を有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分として構成される重合体を挙げることができる。上記のような化合物としては、下記構造式で表される活性イミド基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物を挙げることができる。

【0033】

【化2】



【0034】

具体的には、N-(p-トルエンスルホニル)メタクリルアミド、N-(p-トルエンスルホニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0035】

ポジ型記録層に用いるアルカリ水可溶性高分子を構成する、前記(1)～(6)より選ばれる酸性基を有する最小構成単位は、特に1種類のみである必要はなく、同一の酸性基を有する最小構成単位を2種以上、または異なる酸性基を有する最小構成単位を2種以上共重合させたものを用いることもできる。

共重合の方法としては、従来知られている、グラフト共重合法、ブロック共重合法、ランダム共重合法等を用いることができる。

【0036】

前記共重合体は、共重合させる(1)～(6)より選ばれる酸性基を有する化合物が共重合体中に10モル%以上含まれているものが好ましく、20モル%以上含まれているものがより好ましい。10モル%未満であると、現像ラチチュードを十分に向上させることができない傾向がある。

【0037】

本発明に係る記録層に含有される赤外線吸収剤は、吸収した赤外線を熱に変換する機能を有しており、レーザ走査により光化学反応等が起こり、記録層の現像液に対する溶解性が大きく増加する。

本発明において使用される赤外線吸収剤は、波長760nmから1200nmの赤外線を有效地に吸収する染料又は顔料である。好ましくは、波長760nmから1200nmに吸収極大を有する染料又は顔料である。

染料としては、市販の染料及び例えば「染料便覧」(有機合成化学協会編集、昭和45年刊)等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

【0038】

本発明において使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス(C.I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が利用できる。

これらの赤外線吸収剤は、露光波長に対して光熱変換機能を有するものであればいずれも適用できるが、具体的には、例えば、本願出願人による特開平11-985号公報段落番号【0038】～【0050】に記載のものを好適に適用できる。

これらの染料又は顔料の添加量としては、記録層塗布液の全固形分に対して、0.01～30重量%程度であることが好ましい。

【0039】

さらに、特願平10-237634号に記載のアニオン性赤外線吸収剤も好適なものとして挙げることができる。

【0040】

本発明に係る記録層には、さらに必要に応じてこれら以外に種々の公知の添加剤を併用することができる。

これらの化合物を好適な溶媒に溶解して感光層塗布液を調整し、先に述べた特定の表面積を有するアルミニウム支持体上に塗布することで、本発明の平版印刷版原版を得ることができる。

本発明に係る記録層の塗布量（固形分）は用途によって異なるが、0.01～3.0g/m²の範囲に調整される。

塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアーナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、感光層の被膜特性は低下する。

【0041】

【実施例】

以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。

【実施例1】

<支持体の作成方法>

A1を主とする金属として、Si:0.06%、Fe:0.30%、Cu:0.017%、Mn:0.001%、Mg:0.001%、Zn:0.001%、Ti:0.03%、残部はA1と不可避不純物の合金を用いて溶湯を調整し、溶湯処理、濾過を行った上で、厚さ500mm幅1200mmの鋳塊をDC鋳造法で作成し、表面を平均10mm面削機で削り取った後、約5時間550℃で均熱保持し、温度400℃に下がったところで、熱間圧延機を用いて厚さ2.7mmの圧延板とし、更に連続焼鈍機を使って熱処理を500℃で行った後、冷間圧延で、厚さ0.24mmに仕上げた。このアルミ板を幅1030mmにした後、以下

に示す表面処理を連続的に行った。

【0042】

(a) アルカリ剤によるエッチング処理

アルミニウム板を苛性ソーダ濃度2.6wt%、アルミニウムイオン濃度6.5wt%、温度70℃でスプレーによるエッチング処理を行い、アルミニウム板を13g/m²溶解した。その後スプレーによる水洗をおこなった。

(b) デスマット処理

温度30℃の硝酸濃度1wt%水溶液（アルミニウムイオン0.5wt%含む）で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後スプレーで水洗した。前記デスマットに用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行う工程の廃液を用いた。

【0043】

(c) 電気化学的な粗面化処理

60Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。この時の電解液は、硝酸1wt%水溶液（アルミニウムイオン0.5wt%、アンモニウムイオン0.007wt%含む）、温度50℃であった。交流電源波形は図1に示した波形で電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが2msec、duty比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。使用した電解槽は図2に示すものを2個使用した。

電流密度は電流のピーク値で30A/dm²、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で180C/dm²であった。補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。

その後、スプレーによる水洗を行った。

【0044】

(d) エッチング処理

アルミニウム板を苛性ソーダ濃度2.6wt%、アルミニウムイオン濃度6.5wt%でスプレーによるエッチング処理を70℃でおこない、アルミニウム板を13g/m²溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化をおこなったときに生

成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分の除去と、生成したピットのエッジ部分を溶解し、エッジ部分を滑らかにした。その後スプレーで水洗した。

(e) デスマット処理

温度60℃の硫酸濃度25wt%水溶液（アルミニウムイオンを0.5wt%含む）で、スプレーによるデスマット処理をおこない、その後スプレーによる水洗をおこなった。

【0045】

(f) 陽極酸化処理

図3に示す構造の二段給電電解処理法の陽極酸化装置（第一および第二電解部長各6m、第一給電部長3m、第二給電部長3m、第一及び第二給電電極長各2.4m）を使って電解部の硫酸濃度100g／リットル（アルミニウムイオンを0.5wt%含む）、温度50℃、比重1.1、電導度0.39S/cmで陽極酸化処理をおこなった。その後スプレーによる水洗をおこなった。

この時、陽極酸化装置においては、電源67a及び67bからの電流は、第一給電部62aに設けられた第一給電電極65aに流れ、電解液を介して板状アルミニウムに流れ、第一電解部63aで板状アルミニウムの表面に酸化皮膜を生成させ、第一給電部63に設けられた電解電極66a、66bを通り、電源に戻る。

一方、電源67c及び67dからの電流は、第二給電部62bに設けられた第二給電電極65bに流れ、同様に電解液を介して板状アルミニウムに流れ、第二電解部63bで板状アルミニウムの表面に酸化皮膜を生成させるが、電源67a及び67bから第一給電部2aに給電される電気量と電源67c及び67dから第二給電部62bに給電される電気量は同じであり、第二給電部62bにおける酸化皮膜面での給電電流密度は、約2.3(A/dm²)であった。第二給電部62bでは、1.2g/m²の酸化皮膜面から給電することになった。最終的な酸化皮膜量は2.4g/m²であった。

(g) アルカリ金属ケイ酸塩処理

温度30℃の3号ケイ酸ソーダの1wt%水溶液の処理層中へ10秒間の浸漬

することでシリケート処理を行い、その後スプレーによる水洗をおこなった。

【0046】

以上のような手順で作成した支持体の陽極酸化皮膜上のマイクロポアの平均ポア径 d と平均ポア密度 ρ を測定した。結果を表1に示す。

ここでマイクロポアの平均ポア径は、平版印刷板を現像後、水洗によって非画像部上のガムを洗い落とし自然乾燥した後の表面を、日立製作所（株）製S-900走査型電子顕微鏡により蒸着せずに15万倍で観察した。得られたSEM写真画像から目視でポア径を読みとり、30個の平均値を求めマイクロポア径 (d)とした。また平均ポア密度 (ρ) は、同様に15万倍で撮影したSEM写真において400nm四方の部分を10視野抜き取り、その中のマイクロポアの数を数えて平均した値から平均ポア密度 (ρ (個/ m^2)) を算出した。

【0047】

(下塗り層の形成)

前記の様にして得られた支持体上に、下記下塗り液を塗布し、塗膜を80°Cで15秒間乾燥した。乾燥後の塗膜の被覆量は15mg/m²であった。

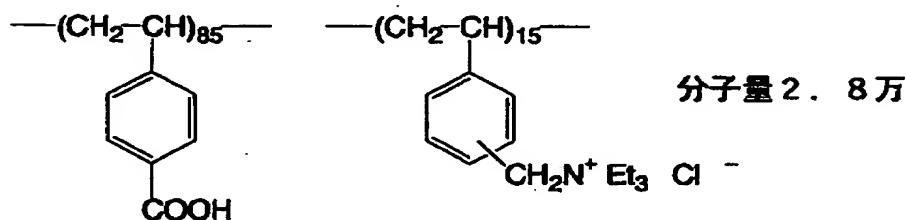
【0048】

(下塗り液)

・下記高分子化合物	0.3g
・メタノール	100g
・水	1g

【0049】

【化3】



【0050】

次いで、下記の感光層塗布液1を調製し、下塗りした支持体に、この感光層塗

布液1を塗布量が 1.8 g/m^2 になるよう塗布し、実施例1の平版印刷版用原版を得た。

【0051】

(感光層塗布液1)

・カプリン酸	0.03	g
・下記特定の共重合体1	0.75	g
・m, p-クレゾールノボラック	0.25	g

(m/p比=6/4、重量平均分子量3,500、未反応

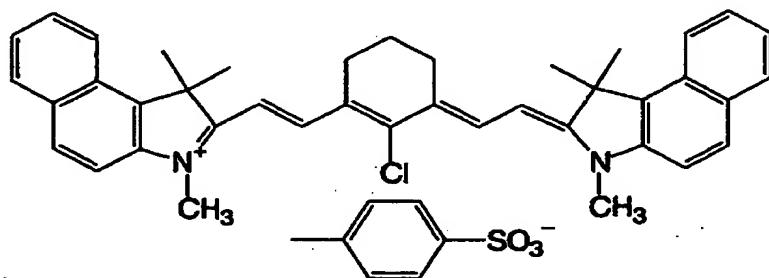
クレゾール0.5重量%含有)

・p-トルエンスルホン酸	0.003	g
・テトラヒドロ無水フタル酸	0.03	g
・シアニン染料A(下記構造)	0.017	g
・ピクトリアピュアブルーB OHの対イオンを 1-ナフタレンスルホン酸アニオンにした染料	0.015	g
・フッ素系界面活性剤	0.05	g
(メガファックF-177、大日本インキ化学工業(株)製)		
・γ-ブチルラクトン	1.0	g
・メチルエチルケトン	1.0	g
・1-メトキシ-2-プロパノール	1	g

【0052】

【化4】

シアニン染料A



【0053】

〔特定の共重合体1の合成〕

攪拌機、冷却管及び滴下ロートを備えた500ml三ツ口フラスコにメタクリル酸31.0g(0.36モル)、クロロギ酸エチル39.1g(0.36モル)及びアセトニトリル200mlを入れ、氷水浴で冷却しながら混合物を攪拌した。この混合物にトリエチルアミン36.4g(0.36モル)を約1時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後、氷水浴をとり去り、室温下で30分間混合物を攪拌した。

【0054】

この反応混合物に、p-アミノベンゼンスルホンアミド51.7g(0.30モル)を加え、油浴にて70℃に温めながら混合物を1時間攪拌した。反応終了後、この混合物を水1リットルにこの水を攪拌しながら投入し、30分間得られた混合物を攪拌した。この混合物をろ過して析出物を取り出し、これを水500mlでスラリーにした後、このスラリーをろ過し、得られた固体を乾燥することによりN-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミドの白色固体が得られた(収量46.9g)。

【0055】

次に攪拌機、冷却管及び滴下ロートを備えた20ml三ツ口フラスコに、N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド4.61g(0.0192モル)、メタクリル酸エチル2.94g(0.0258モル)、アクリロニトリル0.80g(0.015モル)及びN,N-ジメチルアセトアミド20gを入れ、湯水浴により65℃に加熱しながら混合物を攪拌した。この混合物に「V-65」(和光純薬(株)製)0.15gを加え65°Cに保ちながら窒素気流下2時間混合物を攪拌した。この反応混合物にさらにN-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド4.61g、メタクリル酸エチル2.94g、アクリロニトリル0.80g、N,N-ジメチルアセトアミド及び「V-65」0.15gの混合物を2時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後さらに65℃で2時間得られた混合物を攪拌した。反応終了後メタノール40gを混合物に加え、冷却し、得られた混合物を水2リットルにこの水を攪拌しながら投入し、30分間混合物を攪拌した後、析出物をろ過により取り出し、乾燥することによ

り15gの白色固体を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによりこの特定の共重合体1の重量平均分子量（ポリスチレン標準）を測定したところ53,000であった。

【0056】

<感度及び汚れ性の評価>

上記のように得られた平版印刷版用原版を出力500mW、波長830nm、ビーム径 $17\mu\text{m}$ ($1/e^2$) の半導体レーザーを用いて主操作速度5m/秒にて露光した後、富士写真フィルム（株）製PS版用現像液DP-4（1:8）水希釈液で30秒間現像した。

【0057】

上記のように画像形成した後、ベタ画像部分に富士写真フィルム（株）製ポジ消去液RP-1Sをのせ25℃で1分間経ってから水洗いした消去部分と現像処理による非画像部分とのバインダー残存量の違いを280nmでの拡散反射による吸光度の差として求めこれを残膜とした。残膜量が急激に増えていく直前の最低の版面エネルギー量を感度とした。このときのレーザー光の版面エネルギーは 120mJ/cm^2 であった。

また、得られた印刷版を用いて、三菱重工製、ダイヤ1F-2型枚葉印刷機にて、大日本インキ製DICグラフG(N)墨インキを用いて印刷を行い、スタートから5000枚印刷した後に一旦停止し、版上の全面にインキを付けてそのインキが印刷開始とともに払われていく状態を印刷物上にて目視で観察し、その回復の程度により汚れ性を評価した。印刷20枚未満で完全にインクが払われたものを○、20枚印刷した後もインクが非画像部に付着し、完全に払われなかつたものを×と評価した。結果を下記表1に示す。

【0058】

〔実施例2～7、比較例1～3〕

実施例1において用いた支持体の作成にあたり、陽極酸化処理の電解条件を下記表1に記載のように変更するか、表1に記載の後処理を附加して、支持体を作成した。得られた支持体の平均ポア径と平均ポア密度とを実施例1と同様の条件で測定した結果を表1に示す。

これらの各支持体について、実施例1と同様に下塗り層、感光層を形成し、実施例2～7及び、比較例1～3の平版印刷版原版を得て、同様に感度を測定し、汚れ性を評価した。結果を下記表1に併記する。

【0059】

【表1】

	陽極酸化処理			後処理	平均がた径 d(10 ⁻⁸ m)	平均ボア密度 $\rho(10^{16}\text{個}/\text{m}^2)$	式(1)の値 $\pi(d/2)^2 \times \rho$	感度 (mJ/cm ²)	汚れ性
	電解液濃度 (g/l)	電解温度 (°C)	電流密度 (A/dm ²)						
実施例1	170	50	5	無し	8	1	0.50	120	○
実施例2	100	50	0.7	無し	7	1.4	0.54	115	○
実施例3	250	50	2	無し	7	1.6	0.62	110	○
実施例4	100	50	0.7	pH12の水酸化ナトリウム水溶液に30°Cで10秒浸漬	7	2	0.77	105	○
実施例5	300	50	5	無し	6	2	0.57	110	○
実施例6	100	30	10	無し	10	0.8	0.63	110	○
実施例7	450	50	5	無し	7.5	4	1.77	100	○
比較例1	200	55	5	pH12の水酸化ナトリウム水溶液に40°Cで20秒浸漬	20	1	3.14	135	×
比較例2	80	35	30	無し	10	0.6	0.47	150	○
比較例3	170	33	5	無し	8	0.85	0.43	145	○

【0060】

表1の結果より明らかなように、アルミニウム支持体上に形成された陽極酸化

皮膜のマイクロポアの開口面積率が制御された本発明の平版印刷版原版は、いずれも感度及び汚れ性に優れ、良好な画像が形成されることがわかった。一方、ポアの開口面積率が本発明の範囲外である比較例は、いずれも感度に劣り、なかでもポア径の大きい比較例1は汚れ性にも問題があることがわかった。

【0061】

【発明の効果】

本発明の平版印刷版原版は、赤外線レーザーを用いてコンピュータ等のデジタルデータから直接記録することができ、陽極酸化皮膜のマイクロポア中に感光層が入り込むことに起因する残膜の発生がなく、より高感度で非画像部の汚れ性が良好であり、高品質の画像を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の平版印刷版原版用支持体の作成に用いられる電気化学的粗面化に用いる交番波形電流波形図の一例を示すグラフである。

【図2】 本発明の平版印刷版原版用支持体の作成に用いられる電気化学的粗面化に用いる2つ以上のラジアルドラムローラを連結した装置の概略構成図である。

【図3】 本発明の平版印刷版原版用支持体の作成に適用可能な二段給電電解法における電解処理装置の概略図である。

【符号の説明】

- 1 1 アルミニウムウェブ
- 1 2 ラジアルドラムローラ
- 1 3 a, 1 3 b 主極
- 1 4 電解処理液
- 1 5 電解液供給口
- 1 6 スリット
- 1 7 電解液通路
- 1 8 補助陽極
- 1 9 a, 1 9 b サイリスタ
- 2 0 交流電源

40, 41 主電解槽

50, 51 補助陽極槽

60 純電部

61 電解部

62 中間部

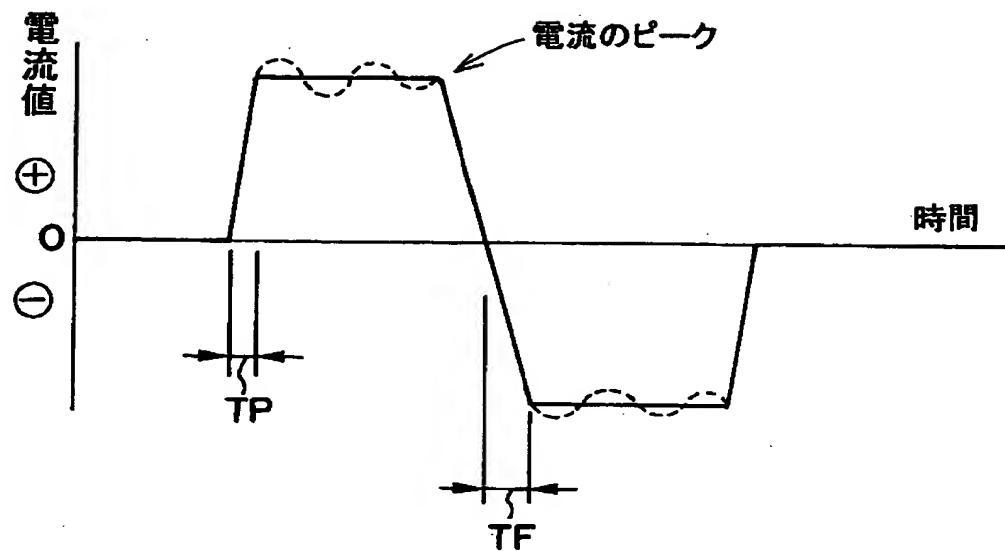
63 純電電極

64 電解電極

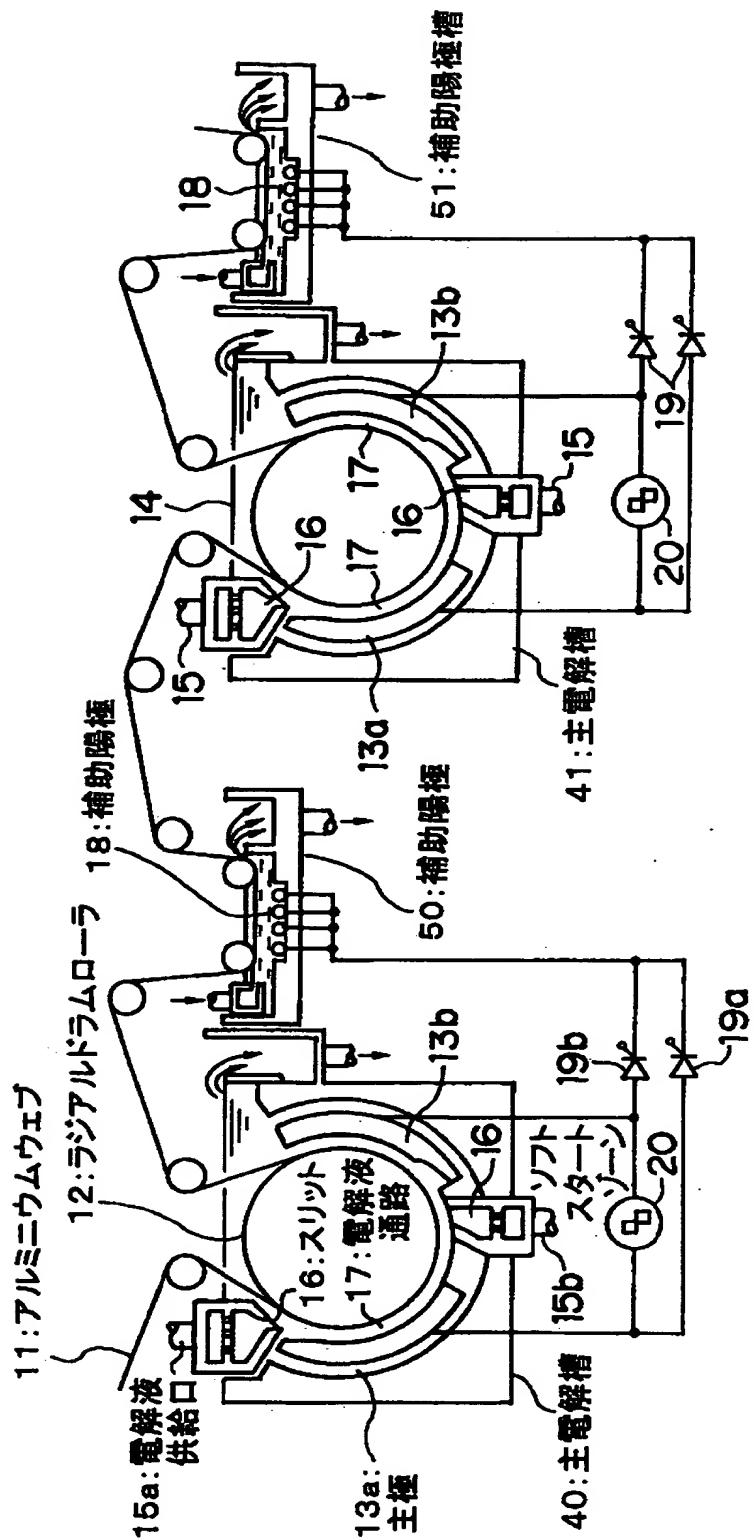
65 電源

【書類名】 図面

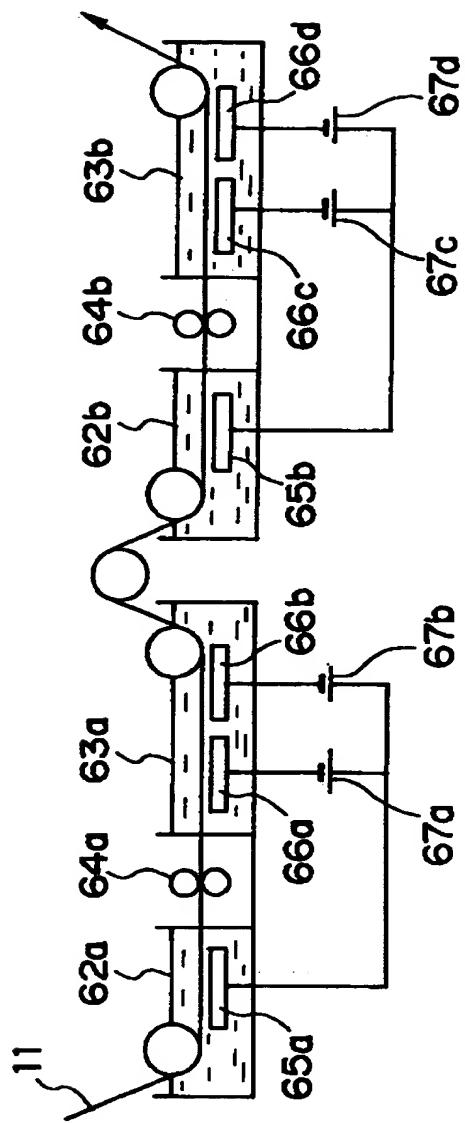
【図1】



【図2】



【図3】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 赤外線吸収剤により発生した熱を効率よく画像形成に利用することができ、陽極酸化皮膜に形成されたマイクロポアに感光層が入り込むことに起因する残膜の発生のない、より高感度で非画像部の汚れの発生が抑制されたサーマルタイプポジ型平版印刷版原版を提供する。

【解決手段】 粗面化され陽極酸化皮膜を形成され、陽極酸化皮膜に存在するマイクロポアの直径を d (m)、該マイクロポアの密度を ρ (個/ m^2) としたとき、両者が下記(1)式を満たす関係にあるアルミニウム支持体上に、赤外線吸収剤、水不溶性且つアルカリ水溶液可溶性高分子化合物を含有し、赤外線レーザ露光によりアルカリ現像液に対する可溶性が向上する記録層を有することを特徴とする。

$$0.5 < \pi (d/2)^2 \times \rho < 2.0 \quad (1) \text{式}$$

【選択図】 なし



特2000-141484

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名 富士写真フィルム株式会社